

STORAGE BATTERY ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD

Patent number: JP2003257471
Publication date: 2003-09-12
Inventor: ISONO MOTOFUMI
Applicant: TOYOTA MOTOR CORP
Classification:
- international: **H01G9/058; H01M10/04; H01G9/058; H01M10/04;**
(IPC1-7): H01M10/04; H01G9/058
- european:
Application number: JP20020054447 20020228
Priority number(s): JP20020054447 20020228

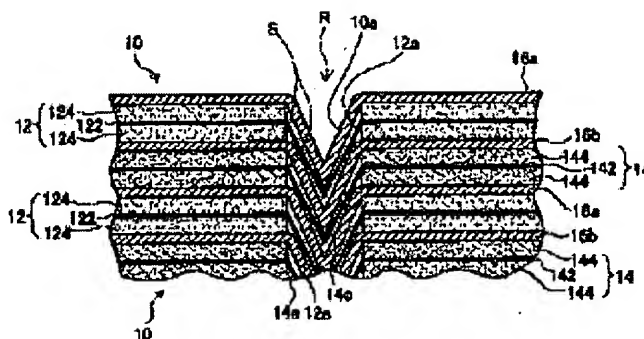
Report a data error here

Abstract of JP2003257471

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a storage battery element with active materials less liable to partial deterioration resulting from the wrinkling of electrode sheets, and its manufacturing method.

SOLUTION: An electrode body 10 comprises a positive electrode sheet 12, a negative electrode sheet 114 and separators 16a, 16b rolled into a flat shape. These electrode sheets 12, 14 each has collecting sheets 122, 124 and active material layers 124, 144 provided on the surfaces of the collecting sheets. The active material layers are intermittently provided across partition regions 12a, 14a in the longitudinal direction of the collecting sheets. On at least one position in the peripheral direction of the electrode body 10, a non-active material region R is formed on which the partition regions 12a, 14a are rolled. By absorbing the expansion or contraction of the electrode body 10 in the non-active material region R, the wrinkling of the electrode sheets 12, 14 on which the active material layers 124, 144 are formed is prevented.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

H 0 1 M 10/04

H 0 1 M 10/04

W 5 H 0 2 8

H 0 1 G 9/058

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-54447(P2002-54447)

(22) 出願日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 磯野 基史

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100091742

弁理士 小玉 秀男 (外1名)

Fターム(参考) 5H028 AA05 BB07 CC02 CC08 CC11

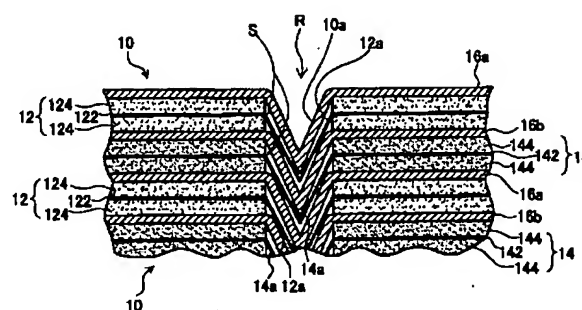
CC12

(54) 【発明の名称】 蓄電素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電極シートのシワ等起因する活物質の部分劣化が起こりにくい蓄電素子およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 電極体10は、正極シート12、負極シート14およびセパレータ16a、16bを扁平状に巻回してなる。それらの電極シート12、14は、それぞれ集電シート122、124および集電シートの表面に設けられた活物質層124、144を有する。それらの活物質層は区切領域12a、14aを隔てて集電シートの長手方向に間欠的に設けられている。電極体10の周方向の少なくとも一箇所には、区切領域12a、14aが巻き重なった無活物質領域Rが形成されている。この無活物質領域Rで電極体10の膨張収縮を吸収することにより、活物質層124、144が形成された部分の電極シート12、14にシワが生じることを防止する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極シートと第1セパレータと負極シートと第2セパレータが巻回された電極体を備え、正極シートと負極シートのそれぞれは集電シートおよびその集電シートの表面に設けられた活物質層を有し、その活物質層は活物質層が設けられていない区切領域を隔てて長手方向に間欠的に設けられており、その電極体の周方向の少なくとも一箇所に、その区切領域が巻き重なった無活物質領域が形成されている蓄電素子。

【請求項2】 巻回されたシート群が前記無活物質領域において前記電極体の内周側または外周側に曲がっている請求項1に記載の蓄電素子。

【請求項3】 前記電極体は偏平状に巻回されており、前記無活物質領域はその偏平状電極体の平面部分に形成されている請求項1または2に記載の蓄電素子。

【請求項4】 集電シートの長手方向に区切領域を隔てて活物質層が間欠的に設けられた正極シートおよび負極シートを用意する工程と、それらの電極シートを、区切領域が巻き重なるように、セパレータを介して長手方向に巻回する工程とを包含する蓄電素子の製造方法。

【請求項5】 前記正極シートと前記負極シートは、前記集電シートの長手方向に区切領域を隔てて活物質層形成用ペーストを間欠的に塗布して作製されたものである請求項4に記載の蓄電素子の製造方法。

【請求項6】 前記区切領域が重なって巻かれた部分を電極体の内周側に凹ませる工程をさらに包含する請求項4または5に記載の蓄電素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、蓄電素子およびその製造方法に関する。なお、本明細書中において「蓄電素子」とは、電池（リチウムイオン電池、ニッケル水素電池等）およびキャパシタ（電気二重層キャパシタ等）の双方を包含する概念である。

【0002】

【従来の技術】 正極シートと第1セパレータと負極シートと第2セパレータが巻回された電極体を、電解液とともに容器に収容した蓄電素子が知られている。このような蓄電素子の多くのものでは、長尺状の集電シートの表面に、ほぼ一定幅の活物質層が長手方向に連続的に設けられた電極シートを用いて電極体を構成している。なお、ここでは正極シートと負極シートを総称するときに電極シートという。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 通常、電極体を構成する活物質は充放電に伴って膨張収縮する。この膨張収縮により電極シートにシワが生じることがある。また、蓄電素子の組立時に電極体に電解液を含浸させると、電極体が膨れ、これにより電極シートにシワが生じること

もある。電極シートにシワが生じると、このシワ付近で活物質の反応にムラが生じたり、シワの部分に電流が集中したりしやすくなる。このため、シワ付近にある活物質が他の部分よりも顕著に高電位となり、部分的に激しく劣化する場合がある。その結果、蓄電素子の容量低下、内部抵抗増大等の性能劣化が促進される。また、例えばリチウムイオン二次電池では、シワが生じた部分（電流が集中する部分）に金属リチウムが析出しやすくなる等の不具合が生じることがある。

【0004】そこで本発明は、電極シートのシワ等に起因する活物質の部分劣化が起りにくい蓄電素子を提供することを目的とする。本発明の他の目的は、このような蓄電素子の製造方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段と作用と効果】 本発明者は、電極シートの長手方向の一部に活物質層が設けられていない部分を設けることによって、電極シートのうち活物質層が形成されている部分にシワが生じることの抑制し、これにより上記課題を解決できることを見出して本発明を完成した。

【0006】本発明は、正極シートと第1セパレータと負極シートと第2セパレータが巻回された電極体を備える蓄電素子に関する。正極シートと負極シートのそれぞれは、集電シートおよびその集電シートの表面に設けられた活物質層を有する。本発明の蓄電素子を構成する電極シートでは、その活物質層が、活物質層の設けられていない区切領域を隔てて長手方向に間欠的に設けられている。そして、電極体の周方向の少なくとも一箇所には、その区切領域が巻き重なった無活物質領域が形成されている。電極シートのうち活物質層の設けられた領域（活物質層形成領域）に比べて、区切領域（活物質層形成領域の間にあって活物質層の形成されていない部分）は柔軟性が高い。このため、電極体（特に活物質）の膨張収縮等により生じた変形力を区切領域に集中させることができる。すなわち、この区切領域の電極シートを変形させることによって、活物質層形成領域の変形（シワの発生等）を抑制することができる。この区切領域は巻き重なって無活物質領域を構成しているので、変形しても活物質層形成領域との緩衝が起りにくい。

【0007】本発明の蓄電素子の好ましい例では、巻回されたシート群が、前記無活物質領域において前記電極体の内周側または外周側に曲がっている。このようにシートが予め曲がっている（撓んでいる）構成によると、電極体の膨張収縮を吸収する効果（活物質層形成領域の変形を抑制する効果）がさらに高まる。

【0008】本発明は、偏平状に巻回された電極体を備える蓄電素子に対して好ましく適用される。かかる電極体では、円柱状に巻回された電極体等と比べて、電極体の膨張収縮によって電極シートにシワが発生しやすい傾向にある。したがって、本発明を適用することによる効

果がよく発揮される。扁平状電極体の平面部分には特にシワが生じやすいので、この平面部分に無活物質領域が形成された構成が好ましい。平面部分のうち中央部に無活物質領域が形成されていることが特に好ましい。

【0009】本発明により提供される蓄電素子の製造方法は、集電シートの長手方向に活物質層が区切領域を隔てて間欠的に設けられた正極シートおよび負極シートを用意する工程を備える。また、それらの電極シートを、区切領域が巻き重なるように、セパレータを介して長手方向に巻回する工程を備える。この方法により好ましく製造される蓄電素子としては、本発明のいずれかの蓄電素子が例示される。

【0010】かかる製造方法に用いられる電極シートは、例えば、集電シートの長手方向に区切領域を隔てて活物質層形成用ペーストを間欠的に塗布することにより好適に作製することができる。

【0011】本発明の製造方法は、区切領域が重なって巻かれた部分を電極体の内周側に凹ませる工程をさらに包含することができる。この方法は、巻回されたシート群が無活物質領域において電極体の内周側に曲がっている蓄電素子の製造に好ましく適用される。

【0012】本発明の蓄電素子または本発明の製造方法は、巻回型電極を備える各種の蓄電素子に適用することができる。例えば、電池およびキャパシタのいずれにも適用可能であり、電解液の種類は水系および非水系のいずれでもよく、その組成も問わない。本発明が特に好ましく適用される蓄電素子の種類としては、リチウムイオン二次電池および電気二重層キャパシタ（パワーキャパシタ）が例示される。

【0013】また、本発明の適用が特に有効な蓄電素子としては、(1). 正負いずれかの電極シートを構成する集電シートが比較的薄い（例えば、集電シートの厚さが $50\mu\text{m}$ 以下（典型的には $5\sim 50\mu\text{m}$ ）、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下（典型的には $10\sim 30\mu\text{m}$ ））、(2). 電極シートの巻回数が比較的多い（例えば、巻回数が15以上（典型的には $15\sim 120$ ））、好ましくは20以上（典型的には $20\sim 100$ ））、の少なくとも一方（好ましくは両方）を満たす電極体を備えた蓄電素子が挙げられる。このような蓄電素子では、充放電や電解液の含浸に伴う電極体の膨張収縮により電極シートにシワが発生しやすい。このため、本発明を適用することによって大きな効果を得ることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】 この発明はまた、下記の形態で実施することができる。

（形態1）無活物質領域を構成する電極シートは電極体の内周側に曲げられている。かかる構成によると、電極シートが電極体の外周側に曲げられた構成等と比べて蓄電素子の体格を小型化しやすい。また、無活物質領域を外周側から押さえつけることにより電極シートを容易に

曲げることができるので生産性がよい。

【0015】（形態2）無活物質領域は、電極体の周方向の二箇所に、ほぼ半周毎に設けられている。このように、無活物質領域をほぼ周対称に配置することにより、本発明の効果を電極体の周方向に対してより均一に発揮させることができる。

【0016】

【実施例】以下、本発明をリチウムイオン二次電池に適した一実施例につき図面を用いて説明する。

【0017】図1は、本実施例の二次電池を示す側面図である。図示するように、この二次電池1は、扁平状の電極体10と、電極体10を収容する角型（平型）の容器20を備える。電極体10の軸方向両端には正極端子26および負極端子28がそれぞれ接続されている。容器20は、上端が開口したケース22と、その開口部を塞ぐ蓋体24とを含んで構成されている。正極端子26および負極端子28は、この蓋体24を貫通して容器20の外部に突出している。容器20には図示しない電解液が収容されており、電極体10に含浸されている。

【0018】図2は、電極体10を軸に垂直な平面で切断した断面を示す模式図であり、図3はそのIII部分の拡大図である。電極体10は、図3に示すように、正極シート12、第1セパレータ16a、負極シート14および第2セパレータ16bを、図2に示すように扁平状に巻回した構成を有する。図3に示すように、正極シート12は、正極集電シート122と、その両面に設けられた正極活物質層124とを備える。正極活物質層124は、正極集電シート122の各面において、区切領域12aを隔てて電極体の周方向（正極シート12の長手方向；図3では左右方向）に分割されている。この区切領域12aでは、正極シート12の表裏いずれの面にも正極活物質層124が設けられていない。また、負極シート14は、負極集電シート142と、その両面に設けられた負極活物質層144とを備える。負極活物質層144は、負極集電シート142の各面において、区切領域14aを隔てて周方向に分割されている。この区切領域14aでは、負極シート14の表裏いずれの面にも負極活物質層144が設けられていない。

【0019】正極シート12および負極シート14は、区切領域12a、14aが巻き重なるようにして扁平状に巻回されている。これにより無活物質領域Rが形成されている。図2に示すように、本実施例では、扁平状電極体10の両平面部分のほぼ中央部に無活物質領域Rが形成されている。これら二つの無活物質領域Rが形成された部分の電極体10には、その内周側に凹んだ凹溝10aが形成されている。これにより、図3によく示されるように、無活物質領域Rを構成する電極シート12、14およびセパレータ16a、16bは電極体10の内周側（図3では下側）に曲げられている。

【0020】このような電極体10は、例えば次のよう

にして作製することができる。電極体10を構成する正極シート12の巻回前の状態を図4および図5に示す。長尺状のアルミニウム箔からなる正極集電シート122の両面に、正極活物質を含有するペースト（正極活物質層形成用ペースト）を間欠的に塗布する。これにより区切領域12aによって長手方向に隔てられた正極活物質層124を形成する。ここで、区切領域12aは、正極シート12を巻回するとき区切領域12aを巻き重ねることができるような間隔で設けられている。なお、正極シート12のうち正極活物質層124が設けられた部分を（正極）活物質層形成領域ともいう。また、正極シート12の一方の長辺には、その長手方向の全体に亘って、正極集電シートのいずれの面にも活物質層が設けられていない正極端子接続部12cが形成されている。

【0021】負極シート14の構造は正極シート12と同様であるので、この負極シート14についても図4および図5を用いて説明する。図4、5において括弧内に記された符号は負極シート14に対応するものである。長尺状の銅箔からなる負極集電シート142の両面に、負極活物質を含有するペースト（負極活物質層形成用ペースト）を間欠的に塗布することにより、区切領域14aによって長手方向に隔てられた負極活物質層142を形成する。この区切領域14aは、正極シート12に設けられた区切領域12aとほぼ同位置に設けられている。負極シート14のうち負極活物質層142が設けられた部分を（負極）活物質層形成領域ともいう。負極シート14の一方の長辺には、その長手方向の全体に亘って、負極集電シート142のいずれの面にも活物質層が設けられていない負極端子接続部14cが形成されている。

【0022】なお、正極集電シートおよび負極集電シートを構成する材料としては、本実施例で用いたアルミニウムおよび銅の他、ニッケル等の導電性金属を用いることができる。また、正極活物質層を構成する正極活物質としては、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_3 等の、従来のリチウムイオン二次電池に用いられる正極活物質の一種または二種以上を特に限定なく使用することができる。負極活物質層を構成する負極活物質としては、アモルファスカーボン、グラファイトカーボン等の、従来のリチウムイオン二次電池に用いられる負極活物質の一種または二種以上を特に限定なく使用することができる。このような活物質を含有するペーストを調製するにあたっては、従来公知の結着剤、溶媒、導電化剤等を適宜使用することができる。これらペーストの集電シートへの塗布は、コンマコーター、ダイコーター等を用いて行うことができる。

【0023】セパレータとしては二枚の多孔質ポリプロピレン樹脂シートを使用した。このセパレータ16a、16b（図3参照）の平面形状は、図4に示す正極シート12から端子接続部12cを除いた領域とほぼ同形状である。両電極シート12、14および二枚のセパレー

タ16a、16bを、第1セパレータ16a、正極シート12、第2セパレータ16b、負極シート14の順に重ね合わせる。このとき、セパレータ16a、16bの一方の長辺および他方の長辺から正極端子接続部12cおよび負極端子接続部14cがそれぞれはみ出すように、また正極シート12に設けられた各区切領域12aの位置と負極シート14に設けられた各区切領域14aの位置とがほぼ一致するようにして電極シート12、14を配置する。

【0024】重ね合わせた電極シート12、14およびセパレータ16a、16bを長辺方向に巻回する。典型的には、巻回機に備えられた巻芯の周囲に電極シート12、14およびセパレータ16a、16bの積層体を巻きつける。このとき、電極シート12、14に設けられた区切領域12a、14aが周方向の二箇所（半周毎に）巻き重ねられ、この部分に無活物質領域Rが形成される。その後に巻芯を除去すると、図6に示すように、巻芯のあった部分（巻回内周部）に空間が形成された筒状電極体10'が得られる。この筒状電極体10'を二つの圧縮治具30の間に配置する。これらの圧縮治具30の全体形状は平板状であり、その中央部には筒状電極体10'の軸方向に延びる凸部32が設けられている。無活物質領域Rの形成された箇所に凸部32が位置するようにして、これらの圧縮治具30により筒状電極体10'を径方向に圧縮する。このことによって筒状電極体10'を扁平状に成形する。また、凸部32によって扁平状電極体10の平面部分の中央部（無活物質領域R）に凹溝10aを形成する。これにより、巻回された電極シート、14およびセパレータ16a、16b（シート群）が無活物質領域Rにおいて電極体の内側に曲げられる。このようにして電極体10（図2参照）を作製することができる。

【0025】なお、正極シート12を巻回するときに巻き重ねられるような区切領域12aの間隔は、正極シート12の巻き始め端（図4および図5では左端）からの距離、電極体10を構成する正極シート12、負極シート14およびセパレータ16a、16bの厚さ、巻回後に形成される電極体10の寸法等に基づいて適宜定めることができる。例えば、本実施例のように周方向の二箇所に（半周毎に）無活物質領域Rが形成された電極体10を作製する場合には、図6に示す筒状電極体10'の状態における巻回中心Oから正極シート12までの距離（半径）を r_v として、区切領域12aをほぼ $r_v\pi$ の間隔（図4参照）で設ければよい。

【0026】各区切領域12aの幅d（図4参照）は、電極体10の寸法、巻回数、凹溝10aの形状、二次電池1の容量等に基づいて適宜定めることができる。区切領域12aの幅dが小さすぎると本発明の効果（主として、活物質層の形成された部分にシワが発生することを防止する効果）が少なくなる場合がある。一方、区切領

域12aは電池反応には関与しないため、この幅dが大きすぎると二次電池1の単位容積当たりの容量が小さくなる。そのため、特に限定するものではないが、通常は区切領域12aの幅dを1~20mm(より好ましくは2~10mm)の範囲とすることが適当である。

【0027】この区切領域12aは、典型的には、図4に示すように、正極集電シート122の長手方向に対して正極活物質層124を完全に分断するように設けられる。また、図7に示すように、正極活物質層124の幅方向の一部長さで正極活物質層の一部と他部とを長手方向に隔てるように区切領域12aを設けてもよい。さらに、図4および図7では正極シート12の幅方向に延びるように区切領域12aを設けているが、正極シート12の幅方向に対して斜めに延びるように区切領域12aを設けてもよい。以上、正極シート12の変形例について説明したが、負極シート14についても同様である。

【0028】また、無活物質領域Rにおいて電極シート12, 14は図3に示すように内周側に曲げられていることが好ましいが、図8に示すように特に曲げられていなくてもよい。あるいは、この部分が外周側に曲げられていてもよい。さらに、無活物質領域Rの一部では内周側に曲げられ、他の一部では外周側に曲げられていてもよい。また、区切領域12a, 14aは、図8に示すように電極体10の径方向(周方向と概ね直交する方向をいう。)とほぼ一致する方向に巻き重なっていることが好ましいが、図9に示すように若干ズレて巻き重なっていてもよい。

【0029】このような電極体10の軸方向両端では、正極端子接続部12cおよび負極端子接続部14cがそれぞれセパレータ16a, 16bからはみだして巻回されている。図1に示すように、このはみだした部分に正極端子26および負極端子28の一端を、例えば溶接により接続する。正極端子26および負極端子28の接続された電極体10を、アルミニウム製のケース22の開口部からその内部に横倒しに收容する。次いでこのケース22の開口部をアルミニウム製の蓋体24により封止(封缶)する。そして、蓋体24に設けられた電解液注入口(図示せず)から容器20の内部に電解液を注入し、電極体10に含浸させる。この電解液としては、従来のリチウムイオン二次電池に用いられる電解液等を特に限定なく用いることができる。ここではジェチルカーボネートとエチレンカーボネートとの7:3(重量比)混合溶媒に1mol/リットルのLiPF₆を溶解させたものを用いた。このようにして二次電池1を製造することができる。

【0030】本実施例によると、電極体10に電解液を含浸させた際に起こる電極体10の膨張や、この二次電池1の充放電に伴う電極体10(特に活物質)の膨張収縮が起こった場合、無活物質領域Rの変形によってその膨張等を吸収することができる。これにより、無活物質

領域R以外の部分(活物質層形成領域)の電極シートにシワが発生することが防止される。したがって、電極シートのシワに起因する活物質の部分劣化、これによる電池容量の低下、内部抵抗の増大等の性能劣化を抑制することができる。また、このように区切領域12a, 14aを設けることにより、図3に示すように、電極体10の積層構造の間に微小な隙間Sが形成され得る。この隙間Sを利用して、電池の初期充電時や過充電時に発生するガス(典型的には電解液の分解により生じたガス)を電極シート12, 14間に滞留させることなく、電極体10の外部へとスムーズに放出させることができる。

【0031】以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。例えば、上記実施例ではリチウムイオン二次電池およびその製造方法につき説明したが、本発明は、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池等の他の種類の電池(一次電池でも二次電池でもよい)、電気二重層キャパシタ等のキャパシタその他の蓄電素子にも適用することができる。正極および負極の活物質、集電シート、セパレータ、正極および負極の端子、容器等の材質や電解液の組成等は、蓄電素子の種類に応じて適当に選択される。また、本明細書または図面に説明した技術要素は、単独であるいは各種の組み合わせによって技術的有用性を発揮するものであり、出願時請求項記載の組み合わせに限定されるものではない。また、本明細書または図面に例示した技術は複数目的を同時に達成するものであり、そのうちの一つの目的を達成すること自体で技術的有用性を持つものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本実施例に係る二次電池を示す側面図である。

【図2】 本実施例に係る二次電池に備えられる電極体を示す断面図である。

【図3】 図2のIII部分を拡大した断面図である。

【図4】 電極体を構成する正極シートを示す平面図である。

【図5】 図4のV-V線断面図である。

【図6】 筒状に巻回された電極体を示す断面図である。

【図7】 電極体を構成する正極シートの他の例を示す平面図である。

【図8】 二次電池に備えられる電極体の他の例を示す断面図である。

【図9】 二次電池に備えられる電極体の他の例を示す断面図である。

【符号の説明】

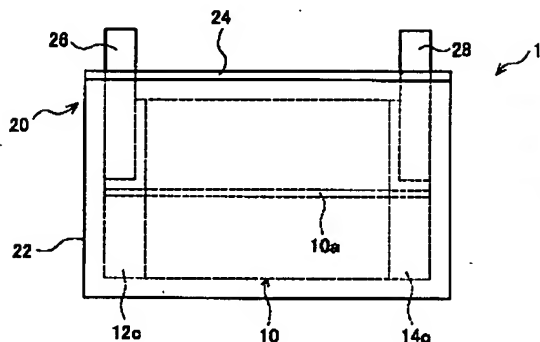
1 : 二次電池(蓄電素子)

10 : 電極体

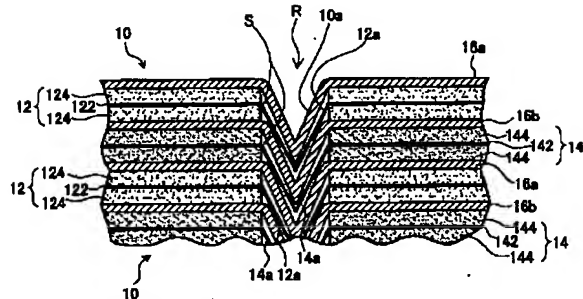
10a : 凹溝
 12 : 正極シート (電極シート)
 12a : 区切領域
 12c : 正極端子接続部
 122 : 正極集電シート
 124 : 正極活物質層
 14 : 負極シート (電極シート)
 14a : 区切領域

14c : 負極端子接続部
 142 : 負極集電シート
 144 : 負極活物質層
 16a : 第1セパレータ
 16b : 第2セパレータ
 30 : 圧縮治具
 R : 無活物質領域

【図1】

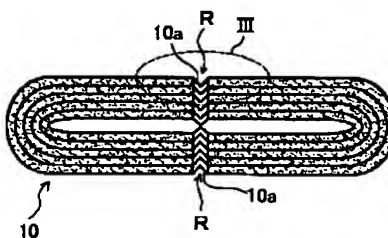


【図3】

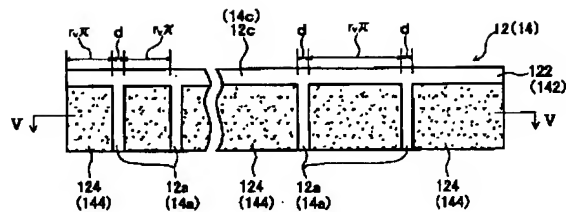


【図5】

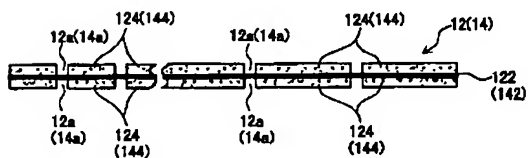
【図2】



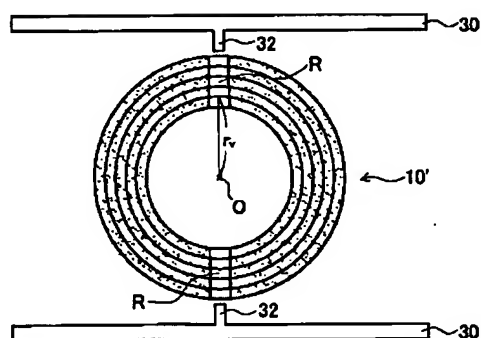
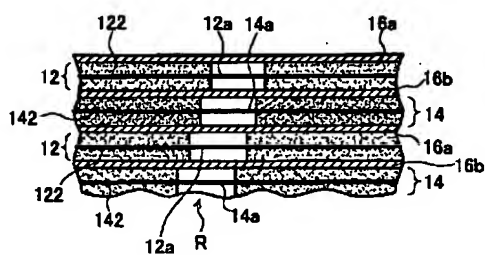
【図4】



【図6】

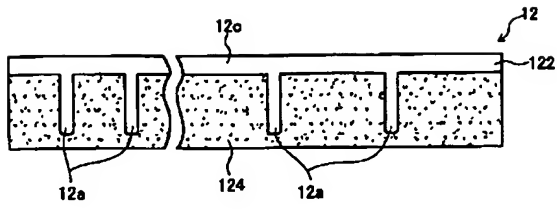


【図9】

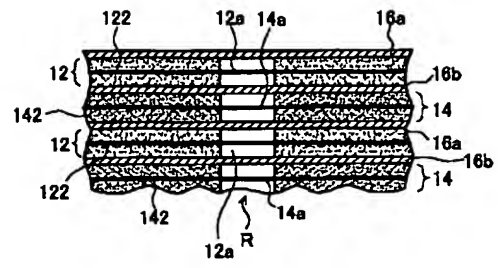


BEST AVAILABLE COPY

【図 7】



【図 8】



BEST AVAILABLE COPY